

21.01.2005



REC'D 16 FEB 2005	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 55 833.0

Anmeldetag: 26. November 2003

Anmelder/Inhaber: BEHR GmbH & Co KG, 70469 Stuttgart/DE

Bezeichnung: Wärmetauscher

IPC: F 28 F 13/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brosig

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEHR GmbH & Co.

Mauserstraße 3, 70469 Stuttgart

5

Wärmetauscher

10

Die Erfindung bezieht sich auf einen Wärmetauscher mit oberflächenbehandelten Wärmeübertragungsüberflächen. Des Weiteren betrifft sie ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Wärmetauschern.

15

Um den Anforderungen der Industrie an Bauteile, beispielsweise denen der Automobilbranche an Wärmetauscher oder -überträger, gerecht zu werden, ist eine Behandlung der Werkstoffoberflächen vielfach unumgänglich. Mit einer Oberflächenbehandlung sollen den betreffenden Bauteilen spezifische Eigenschaften verliehen werden, die sie zugunsten einer verbesserten Leistungsfähigkeit und verlängerten Lebensdauer insbesondere vor Umwelteinflüssen schützen. Dabei sind insbesondere das spezifische Einsatzgebiet und bauliche Gegebenheiten zu berücksichtigen.

20

25

Wärmetauscher, insbesondere Verdampfer, die in Klimaanlagen – insbesondere in Kraftfahrzeugen – zum Einsatz kommen, bestehen üblicherweise aus mehreren aufeinander gereihten und fluiddichten miteinander verbundenen Scheiben oder Rohren, zwischen denen dicht gepackt Wellrippen angeordnet sind. Diese ermöglichen zwar einerseits eine optimale Wärmeübertragung zwischen dem durch die Scheiben oder Rohre strömenden Kälte-

30

temittel und der durch das Wellrippennetz strömenden Luft, sind aber andererseits prädestiniert für den Niederschlag von Kondensat sowie Staub oder Schmutz. Diese feuchte verschmutzte Wärmeübertragungsoberfläche bietet einen idealen Nährboden für Mikroorganismen, deren Ansiedlung eine unerwünschte Geruchsbildung zur Folge haben kann. Außerdem sind durch die feuchten Verschmutzungen insbesondere Schäden durch Korrosion begünstigt.

5

Um die Ansammlung von Wasser und Schmutz auf einer Oberfläche zu vermeiden, wird die Oberfläche eines Gegenstands in der Regel hydrophob ausgerüstet. Dadurch, dass sich durch die hydrophobe Ausgestaltung auf der Oberfläche kugelförmige Wassertropfen bilden, die abperlen, sind diese Oberflächen grundsätzlich schmutz- und wasserabweisend. Bei einer hydrophob ausgestatteten Oberfläche des beschriebenen Wärmeübertragers können die Wassertropfen wegen der sehr dicht gepackten Wellrippenstruktur jedoch nicht abperlen. Statt dessen bleiben sie zwischen den benachbarten, engstehenden Rippen und Kiemen hängen. Damit ist der gewünschte selbstreinigende Effekt durch die hydrophobe Ausgestaltung gerade verhindert. Dies führt zudem üblicherweise zur Abnahme der Gesamtleistung des Wärmetauschers.

10

Um dieses Problem unter Beibehaltung der Bauart des Wärmetauschers zu lösen, ist eine hydrophile Ausstattung der Wärmeübertragungsoberflächen erwünscht.

15

20

25

30

Die Hydrophilie eines Stoffes ist unter anderem gekennzeichnet durch seine Polarität, eine niedrige Grenzflächenspannung gegenüber Wasser und eine gute Benetzbarkeit mit Wasser, die daraus resultiert, dass die Adhäsionskräfte, die zwischen den Molekülen desselben Stoffs wirken, an einer Grenzfläche groß gegenüber den Kohäsionskräften sind, die zwischen den

Molekülen desselben Stoffs wirken. Ist eine Oberfläche gut benetzbar, bildet ein Flüssigkeitstropfen darauf einen Kontaktwinkel aus, der kleiner als 90° ist, d.h. die Flüssigkeit kann sich auf der Oberfläche mehr oder weniger ausbreiten. Eine hydrophile Ausstattung einer Oberfläche führt also zur Bildung eines dünnen, geschlossenen Flüssigkeitsfilms. Durch den geschlossenen Flüssigkeitsfilm wird ein Abfließen der Staub- und Schmutzpartikel ermöglicht und somit eine dauerhafte Ansammlung von Staub und Schmutz reduziert. Da zudem die Wellrippenoberfläche durch die vergleichsweise dünne Wasserfilmbildung schneller abtrocknet, wird auch die Ansiedlung von Mikroorganismen auf der Wärmeübertrageroberfläche verhindert.

So ist beispielsweise in der CN 13242732 ein Aluminium-Wärmetauscher offenbart, der mit einer Schicht versehen ist, die unter anderem Nanopartikel auf der Basis von makromolekularen Tensiden und vernetzbaren, ungesättigten Monomeren enthält und korrosionsschützende und hydrophile Eigenschaften aufweist.

Des Weiteren ist aus der EP 1 154 042 A1 ein Wärmetauscher bekannt, bei dem die Wärmetauscheroberfläche nach einer saueren Reinigung mit einer chrom- oder zirkonhaltigen Konyversionsschicht und einer hydrophilen Schicht auf Polymerbasis, die Silicatpartikel mit einem Durchmesser zwischen 5 und 1000 nm enthält, versehen ist.

Durch diese Art der Beschichtung sind in der Regel Kompromisse notwendig, so dass sich beispielsweise eine optimale Korrosionsbeständigkeit und eine gleichzeitig dauerhaft hydrophile Oberfläche zur Selbstreinigung nicht in gleicher Qualität erreichen lassen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Wärmetauscher der oben genannten Art zur Verfügung zu stellen, dessen Wärmeübertragungs-

oberflächen aus Metall, insbesondere Aluminium oder Aluminiumverbindungen, mit einer Oberflächenbeschichtung versehen sind, die gegenüber dem Stand der Technik verbessert ist. Weiterhin soll ein besonders geeignetes Verfahren für eine derartige Oberflächenbeschichtung des genannten Wärmetauschers angegeben werden.

5

Bezüglich des Wärmetauschers wird die Aufgabe erfindungsgemäß gelöst, indem auf seinen Wärmeübertragungsoberflächen mehrere Schichten aufgebracht sind, wobei zur Beschichtung Nanopartikel eingesetzt sind.

10

15

20

25

Die Erfindung geht dabei von der Überlegung aus, dass die zugunsten einer langen Lebensdauer und einer verbesserten Leistungsfähigkeit für den Wärmetauscher gleichwertig verfolgten Auslegungsziele durch eine einzige Schicht nicht oder zumindest nicht befriedigend erreichbar sind. Dies gilt insbesondere für untereinander eigentlich divergierende Auslegungsziele, nämlich z. B. einerseits für einen optimierten Korrosionsschutz und andererseits für eine hydrophile Oberflächenausstattung. So begünstigt grundsätzlich gerade eine hydrophile oder wasseranziehende und somit feuchte Oberfläche die Schädigung oder Zerstörung von Werkstoffen durch chemische oder elektrochemische Reaktionen. Zur Vermeidung von Korrosion ist damit grundsätzlich eine Unterbindung eines Kontakts von Werkstoff und Wasser durch eine hydrophobe Ausstattung erwünscht. Während für eine wirksame Selbstreinigung der Wärmeübertragungsoberflächen, wie oben beschrieben, eine hydrophile Ausstattung einer Oberfläche erwünscht ist, um die Bildung eines dünnen, geschlossenen Flüssigkeitsfilms zu fördern, der ein Abfließen der Staub- und Schmutzpartikel ermöglicht.

30

Um mehreren, oftmals sogar konträren, Auslegungszielen gerecht zu werden, ist daher eine Mehrfachbeschichtung vorgesehen, wobei jede Schicht für eine eigene spezifische Eigenschaft ertüchtigt ist. Bei einer Schicht kön-

nen nämlich Fehler in der Schicht das Metall freilegen, so dass diese Stelle des Metalls, besonders bei einer hydrophilen Schicht, also einer flüssigkeitsanziehenden Schicht, eine geeignete Angriffsfläche für Korrosions-
schäden bietet. Bei mehreren Schichten ist die Wahrscheinlichkeit, dass
5 Fehler in den Schichten direkt übereinander liegen und das Metall freilegen
geringer. Dies wirkt sich entsprechend positiv auf eine Reduzierung von Kor-
rosionsschäden aus.

Beim Materialeinsatz für die Schichten spielen maßgeschneiderte Strukturen
10 für die gewünschten Funktionen der Beschichtungssysteme, wie beispielsweise die Adhäsionskräfte, die zwischen den Molekülen verschiedener Stoffe wirken, eine bedeutende Rolle. Für die Ausbildung funktioneller Be-
schichtungen sind die Dimensionierungen oder Größenordnungen einzelner Komponenten und Gemische maßgeblich mitverantwortlich. Besonders kleine Partikel, insbesondere solche mit einer Größe von wenigen millionstel
15 Millimetern, werden Nanopartikel genannt. Die kleinsten Nanopartikel sind Cluster von einigen hundert Molekülen und unterliegen den Gesetzen der Quantenmechanik, während für die größeren ihrer Art die Regeln der traditionellen Festkörperphysik gelten. Nanopartikel weisen im Vergleich zu größeren Teilchen derselben chemischen Zusammensetzung eine viel geringere Zahl von Baufehlern auf. Sie bieten daher aufgrund ihrer geometrischen und materialspezifischen Eigenheiten ein besonders großes und vielseitiges Wirkungsspektrum. Aus diesem Grund sind zur Beschichtung Nanopartikel eingesetzt.

25 Nanopartikel lassen sich beispielsweise durch Plasmaverfahren, Laserablation, Gasphasensynthese, Sol-Gel-Verfahren, Funkenerosion oder Kristallisation u. a. herstellen.

Nanoskalige Partikel zeichnen sich durch ein besonders großes Oberflächen/Volumen-Verhältnis aus. Weil die Haftkraft und die Bindung der Partikel mit zunehmender Oberfläche steigt, sind damit hergestellte Schichten in der Regel besonders kratz- und abriebfest. Dadurch bietet die derart ausgestattete Oberfläche keine Angriffsfläche für Beschädigungen der Schutzbeschichtung, wodurch beispielsweise Korrosionsschäden minimiert werden können. Durch stofflich entsprechend ausgewählte nanoskalige Zusätze wird der Korrosionsschutz zudem verbessert. Aufgrund ihrer Hydrophilie und der vergleichsweise großen Oberfläche sind diese Partikel hygrokopisch. Damit ist ihre Oberfläche feucht und sorgt für einen dünnen Flüssigkeitsfilm, der sowohl ein Abfließen der Staub- und Schmutzpartikel ermöglicht als auch durch das schnelle Abtrocknen des dünnen Flüssigkeitsfilms die Ansiedlung von Mikroorganismen verhindert. Jede Schicht des Wärmetauschers enthält daher vorzugsweise stofflich unterschiedliche Nanopartikel.

Um eine verbesserte Leistungsfähigkeit und eine verlängerte Lebensdauer des Wärmetauschers sicherzustellen, weist vorzugsweise zumindest eine Schicht korrosionsschützende Eigenschaften und zumindest eine weitere Schicht hydrophile und somit selbstreinigende Eigenschaften auf.

In besonders vorteilhafter Ausgestaltung ist insbesondere aus Korrosionsschutzgründen vorzugsweise zuerst eine korrosionsschützende Schicht und vorteilhaftweise darauf eine hydrophile Schicht angeordnet. Damit ein besonders wirksamer Selbstreinigungseffekt erzielt wird, bildet die hydrophile Schicht vorzugsweise die Deckschicht der Mehrfachbeschichtung. Vorteilhaftweise weist die Schicht mit hydrophilen Eigenschaften einen Benetzungskontaktwinkel mit Wasser von kleiner oder gleich 60° auf, vorzugsweise von kleiner oder gleich 40° . Der Benetzungskontaktwinkel wird dabei durch die so genannte Sessile Drop-Methode bestimmt, die eine optische

Kontaktwinkelmessung zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens von Festkörpern darstellt.

In besonders vorteilhafter Ausgestaltung der Wärmeübergangsoberflächen sind zweckmäßigerweise chromfreie, nicht toxische Zusätze zur Oberfläche beschichtung verwendet. Dazu sind die Nanopartikel vorzugsweise aus organischen und/oder anorganischen Verbindungen von Aluminium, Silicium, Bor und/oder Übergangsmetallen, vorzugsweise der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems, und/oder Cer in anorganischen und/oder organischen Lösungsmitteln gelöster und/oder dispergierter Form zur Beschichtung eingesetzt.

Für einen Einsatz des Wärmetauschers in Klimaanlagen, insbesondere in Kraftfahrzeugen, ist aus Effizienzgründen zweckmäßigerweise eine besonders dünne Beschichtung vorgesehen, die zu keiner wesentlichen Volumenzunahme führt. Daher beträgt jede Schichtdicke vorteilhafterweise weniger als 1,5 µm oder gleich 1,5 µm, vorzugsweise weniger als 1 µm oder gleich 1 µm, und die Gesamtschichtdicke weniger als 5 µm oder gleich 5 µm.

Bezüglich des Verfahrens zur Oberflächenbehandlung von Wärmetauschern wird die genannte Aufgabe gelöst, indem auf einer Anzahl von Wärmeübergangsoberflächen aus Metall, insbesondere aus Aluminium oder Aluminiumverbindungen, mehrere Schichten aufgebracht werden, wobei zur Beschichtung Nanopartikel eingesetzt werden.

Dabei werden vorteilhafterweise Nanopartikel aus organischen und/oder anorganischen Verbindungen von Aluminium, Silicium, Bor und/oder Übergangsmetallen, vorzugsweise der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems,

stems, und/oder Cer in anorganischen und/oder organischen Lösungsmitteln gelöster und/oder dispergierter Form zur Beschichtung eingesetzt.

Das Aufbringen der Schichten erfolgt vorteilhafterweise durch Tauchen,
5 Fluten oder Sprühen, wobei die einzelnen Schichten, insbesondere für einen besonders schnellen Schichtaufbau, direkt nacheinander, in so genannter Nass-in-Nass-Technik, mit einmaliger Trocknung aufgebracht werden.

In alternativer Ausgestaltung des Verfahrens werden die einzelnen Schichten vorzugsweise in getrennten Behandlungsschritten mit jeweiliger Zwischentrocknung aufgebracht.
10

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, dass durch eine Mehrfachbeschichtung von Wärmeübertragungsoberflächen, wo bei zur Beschichtung Nanopartikel eingesetzt sind, ein Wärmetauscher zur Verfügung gestellt wird, der verschiedene, zum Teil auch divergierende Anforderungen gewährleistet. Durch den ausgewählten Einsatz von nanoskaligen Partikeln aus unterschiedlichen Materialien wird die gewünschte Funktionalität der Wärmeübertragungsoberflächen erreicht. Auf diese Art und Weise der Oberflächenbeschichtung kann beispielsweise der Korrosionsschutz oder die Härte und Kratzfestigkeit verbessert werden, ferner können selbstreinigende und antimikrobielle Oberflächen hergestellt werden. Für sowohl einen verbesserten Korrosionsschutz als auch gleichzeitig einen verbesserten Selbstreinigungseffekt durch Hydrophilisierung der Wärmeübertragungsoberflächen ist zumindest eine korrosionsbeständige Schicht und zumindest eine weitere, insbesondere darauf angeordnete, hydrophile Schicht vorgesehen. Infolge der vorgenannten verbesserten Eigenschaften wird eine erhöhte Gebrauchs- und/oder Leistungsfähigkeit des Wärmetauschers erreicht.
15
20
25

Als ein Ausführungsbeispiel ist ein Wärmetauscher, insbesondere ein Verdampfer für Klimaanlagen in Kraftfahrzeugen, mit einer Zweifachbeschichtung seiner Wärmeübertragungsoberflächen aus Aluminiumsubstrat vorgesehen. Die Nanopartikel für die jeweilige Schicht werden dabei nach einem 5 Sol-Gel-Verfahren hergestellt.

Selbstverständlich lässt sich je nach erwünschtem Anforderungsprofil auf die Wärmeübertragungsoberflächen auch eine Mehrfachbeschichtung applizieren, und selbstverständlich können sich die für jede Schicht stofflich unterschiedlichen Nanopartikel auch durch andere Prozesse als das Sol-Gel-10 Verfahren, wie beispielsweise durch das Plasmaverfahren, die Laserablation, Gasphasensynthese, Funkenerosion oder die Kristallisation u. a., herstellen lassen.

Im Ausführungsbeispiel erfolgt das Aufbringen einer ersten korrosionsbeständigen und nicht hydrophilen Schicht oder der entsprechend ausgestalteten Grundschicht durch Tauchbehandlung in einer organisch modifizierten anorganischen Sol-Gel-Schicht mit wasserbasiertem Lösungsmittel. Durch anschließendes Trocknen bei einer Temperatur im Bereich 100 – 150°C für 15 10 Minuten wird sie ausgehärtet. Die erzeugte Schichtdicke beträgt weniger als 1 µm. Als zweite Schicht oder die Deckschicht wird eine weitere organisch modifizierte anorganische Sol-Gel-Schicht mit wasserbasiertem Lösungsmittel durch Tauchbehandlung aufgebracht. Sie unterscheidet sich in der chemischen Zusammensetzung von der darunter liegenden Schicht. Die 20 zweite Schicht oder die Deckschicht wird erneut bei 100 – 150°C für 10 Minuten ausgehärtet. Ihre Oberfläche hat einen hydrophilen Charakter und weist einen Benetzungskontaktwinkel mit Wasser von kleiner als 40° auf. Diese Hydrophilie ist auch bei dauerhafter Einwirkung von Kondenswasser beständig, so dass der Kontaktwinkel auch nach einer Kondensatwasserbelastung von über 1000 Stunden nach dem Kondenswasserkonstantklimatest 25 30

gemäß DIN 50017-KK noch immer unter 40° beträgt. Die Gesamtschichtdicke des Schichtaufbaus aus Grund- und Deckschicht beträgt maximal 2 µm.

Damit ist durch die erste Schicht oder die Grundsicht ein optimaler Korrosionsschutz gewährleistet, und durch die Erzeugung der funktionellen hydrophilen Deckschicht wird der Wasserablauf auf der Wärmeübertragungsfläche verbessert. Dadurch wird das Abfließen von Staub und Schmutz von der Oberfläche begünstigt, und durch die vergleichsweise dünne Wasserfilmbildung ist eine schnellere Abtrocknung der Oberfläche gewährleistet. Diese Selbstreinigungs- und schnellen Abtrocknungseigenschaften minimieren den Bewuchs von Mikroorganismen. Durch alle diese Faktoren wird die Gebrauchs- und/oder Leistungsfähigkeit von Wärmetauschern mit derart beschichteten Wärmeübertragungsoberflächen verbessert.

Patentansprüche

- 5 1. Wärmetauscher, insbesondere Verdampfer für Klimaanlagen in Kraftfahrzeugen, mit einer Anzahl von Wärmeübertragungsüberflächen aus Metall, insbesondere Aluminium oder Aluminiumverbindungen, auf die mehrere Schichten aufgebracht sind, wobei zur Beschichtung Nanopartikel eingesetzt sind.
- 10 2. Wärmetauscher nach Anspruch 1, bei dem jede Schicht stofflich unterschiedliche Nanopartikel enthält.
- 15 3. Wärmetauscher nach Anspruch 1 oder 2, bei dem zumindest eine Schicht korrosionsschützende Eigenschaften und zumindest eine weitere, vorzugsweise darauf angeordnete, Schicht hydrophile Eigenschaften aufweist.
- 20 4. Wärmetauscher nach Anspruch 3, bei dem die Schicht mit hydrophilen Eigenschaften einen Benetzungskontaktwinkel mit Wasser von kleiner oder gleich 60°, vorzugsweise von kleiner oder gleich 40°, aufweist.
- 25 5. Wärmetauscher nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Nanopartikel aus organischen und/oder anorganischen Verbindungen von Aluminium, Silicium, Bor und/oder Übergangsmetallen, vorzugsweise der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems, und/oder Cer in anorganischen und/oder organischen Lösungsmitteln gelöster und/oder dispergierter Form zur Beschichtung eingesetzt sind.

6. Wärmetauscher nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem jede Schichtdicke weniger als 1,5 µm oder gleich 1,5 µm beträgt, vorzugsweise weniger als 1 µm oder gleich 1 µm, und bei dem die Gesamtschichtdicke weniger als 5 µm oder gleich 5 µm beträgt.

5

7. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Wärmetauschern, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem auf einer Anzahl von Wärmeübertragungsoberflächen aus Metall, insbesondere Aluminium oder Aluminiumverbindungen, mehrere Schichten aufgebracht werden, wobei zur Beschichtung Nanopartikel eingesetzt werden.

10

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Nanopartikel aus organischen und/oder anorganischen Verbindungen von Aluminium, Silicium, Bor und/oder Übergangsmetallen, vorzugsweise der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems, und/oder Cer in anorganischen und/oder organischen Lösungsmitteln gelöster und/oder dispergierter Form zur Beschichtung eingesetzt werden.

15

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, bei dem das Aufbringen der Schichten durch Tauchen, Fluten oder Sprühen erfolgt, wobei die einzelnen Schichten direkt nacheinander ohne jeweilige Zwischentrocknung aufgebracht werden.

20

10. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, bei dem das Aufbringen der Schichten durch Tauchen, Fluten oder Sprühen erfolgt, wobei die einzelnen Schichten in getrennten Behandlungsschritten mit jeweiliger Zwischentrocknung aufgebracht werden.

25

Z u s a m m e n f a s s u n g

5 Ein Wärmetauscher, insbesondere ein Verdampfer für Klimaanlagen in Kraftfahrzeugen, mit einer Anzahl von Wärmeübertragungsoberflächen aus Metall, insbesondere Aluminium oder Aluminiumverbindungen, soll mit einer Oberflächenbeschichtung versehen werden, die gegenüber dem Stand der Technik verbessert ist. Dazu sind auf seine Wärmeübertragungsoberflächen mehrere Schichten aufgebracht, wobei zur Beschichtung Nanopartikel eingesetzt sind.

10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.